

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЯЧЕИСТОГО СТЕКЛА, ПРИМЕНЯЕМОГО В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО СЛОЯ В СИЛИКАТНОМ МНОГОСЛОЙНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННО-ДЕКОРАТИВНОМ МАТЕРИАЛЕ

***А. С. Косарев, В. А. Смолий, Е. А. Яценко, Б. М. Гольцман,
Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М. И. Платова, Ростовской обл., г. Новочеркасск***

Ключевые слова: силикатные материалы, ячеистое стекло, порообразователь, золошлаковые отходы, ресурсосбережение

Key words: silicate materials, foam glass, blowing agent, fly ash and slag waste, resource-saving

В современном мире энергосбережение приобретает все большую популярность, в связи с этим, возникает необходимость развития технологий производства эффективных теплоизоляционных материалов. Современные теплоизоляционные материалы должны сочетать в себе такие свойства, как высокое термическое сопротивление, экологичность, негорючесть, высокую механическую прочность, долговечность, ценовую доступность и легкость монтажа. В наибольшей степени данным критериям отвечает ячеистое стекло (пеностекло), обладающее не только сравнительно хорошими теплоизоляционными свойствами, но и всеми преимуществами стекломатериалов (долговечность, экологичность, стойкость к агрессивным средам, полная пожарная безопасность и т. д.). При этом основным недостатком ячеистого стекла является его сравнительно высокая себестоимость, обусловленная технологическими особенностями его производства, в том числе зависимостью от поставок дефицитного и дорогостоящего стеклобоя, вторичный сбор и сортировка которого в России практически отсутствует. Мировые и отечественные научные исследования в области совершенствования технологии ячеистого стекла посвящены поиску путей снижения энергозатрат на его производство и замену в шихте стеклобоя на природные и вторичные алюмосиликатные материалы, в том числе отходы производства [1].

Проведенные исследования показали [2–5], что частичная замена стеклобоя (от 20 до 60%) на золошлаковые отходы угольных ТЭС в шихте при производстве ячеистого стекла позволяет получать материалы, которые не уступают по качеству традиционному пеностеклу, получаемому из стеклобоя, но их себестоимость заметно ниже. Зола и шлак образуются в результате термохимических превращений неорганической части топлива и различаются по химико-минералогическому составу и физико-механическим свойствам в зависимости от вида топлива и его происхождения, а также от особенностей сжигания топлива. Золошлаковые отходы большинства видов топлива на 98–99% состоят из свободных и связанных в химические соединения оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния, калия, натрия, титана, серы. Химический состав золошлаков может колебаться в значительных пределах при сжигании одного и того же топлива на ТЭС, однако в среднем химический состав в течение длительного периода времени можно считать достаточно стабильным для практического применения [2]. Так, исследования химического состава золошлаковых отходов Новочеркасской ГРЭС [3], использующей в качестве основного топлива – уголь марки АШ Донецкого и Кузнецкого угольных бассейнов, показали, что в нем преобладают химические соединения: SiO_2 – 58–48%, Al_2O_3 – 25–23%, Fe_2O_3 – 16–11%, CaO – 4–2%, K_2O – 4–3%, MgO – 1,5–0,5%.

Для оценки влияния различных типов порообразователей на вспенивающую способность композиции «золошлаковый отход – стеклобой» были разработаны четыре серии составов опытных образцов силикатных ячеистых материалов (табл. 1): составы серии А, порообразователь – антрацит, серия Б – мел, серия В и Г – глицерин. Изготовление опытных образцов осуществляли по традиционной «порошковой» технологии, которая предусматривает следующие стадии производства: приготовление тонкодисперсной шихты (~ 200 мкм) и брикетирование образцов; спекание шихты с одновременной ее поризацией при температурах от 825 до 1000 °С согласно разработанному режиму вспенивания, представленному в табл. 1; закрепление пористой структуры – резкое охлаждение с заданной температуры вспенивания до 600 °С в течение 10 мин и снятие температурных напряжений – отжиг, про-

исходящий при самопроизвольном охлаждении электрической муфельной печи от температуры 600 °С до 50 °С в течение 4–5 ч. Для усреднения результатов исследования было изготовлено по пять образцов каждого состава в серии.

Т а б л и ц а 1

Серии составов опытных образцов силикатных ячеистых материалов

Серия и номер образца	Режим вспенивания, °С/мин	Сырьевые компоненты шихты, мас. %				
		золошлак	стеклобой	порообразователь	модификатор	плавень (сверх 100%)
А.1	850/40	40	55	5 (антрацит)	–	7 (Na ₂ B ₄ O ₇)
А.2	850/40	50	45	5 (антрацит)	–	7 (Na ₂ B ₄ O ₇)
А.3	875/40	40	55	5 (антрацит)	–	6 (Na ₂ B ₄ O ₇)
А.4	875/40	50	45	5 (антрацит)	–	6 (Na ₂ B ₄ O ₇)
А.5	900/40	40	55	5 (антрацит)	–	5 (Na ₂ B ₄ O ₇)
А.6	900/40	50	45	5 (антрацит)	–	5 (Na ₂ B ₄ O ₇)
Б.1	900/40	40	50	5 (мел)	5 (H ₃ BO ₃)	10 (Na ₂ B ₄ O ₇)
Б.2	900/40	50	35	5 (мел)	10 (H ₃ BO ₃)	5 (Na ₂ B ₄ O ₇)
Б.3	950/40	40	50	5 (мел)	5 (H ₃ BO ₃)	10 (Na ₂ B ₄ O ₇)
Б.4	950/40	50	35	5 (мел)	10 (H ₃ BO ₃)	5 (Na ₂ B ₄ O ₇)
Б.5	1000/40	40	50	5 (мел)	5 (H ₃ BO ₃)	10 (Na ₂ B ₄ O ₇)
Б.6	1000/40	50	35	5 (мел)	10 (H ₃ BO ₃)	5 (Na ₂ B ₄ O ₇)
В.1	825/30	10	80	4 (СЗН8О3)	6	–
В.2	825/30	20	70	4 (СЗН8О3)	6	–
В.3	825/30	30	60	4 (СЗН8О3)	6	–
В.4	850/30	10	80	4 (СЗН8О3)	6	–
В.5	850/30	20	70	4 (СЗН8О3)	6	–
В.6	850/30	30	60	4 (СЗН8О3)	6	–
Г.1	875/30	40	50	4 (СЗН8О3)	6	10 (NaF+H ₃ BO ₃)
Г.2	875/30	50	40	4 (СЗН8О3)	6	10 (NaF+H ₃ BO ₃)
Г.3	875/30	60	30	4 (СЗН8О3)	6	10 (NaF+H ₃ BO ₃)
Г.4	900/30	40	50	4 (СЗН8О3)	6	10 (NaF+H ₃ BO ₃)
Г.5	900/30	50	40	4 (СЗН8О3)	6	10 (NaF+H ₃ BO ₃)
Г.6	900/30	60	30	4 (СЗН8О3)	6	10 (NaF+H ₃ BO ₃)

В связи с тем, что в золошлаковых отходах в значительном количестве присутствует тугоплавкий оксид алюминия в составы с содержанием золошлака 40 мас. % и более были дополнительно (сверх 100%) введены материалы – плавни: безводный тетраборат натрия (Na₂B₄O₇), фторид натрия (NaF) и борная кислота (H₃BO₃). Плавни в силикатной промышленности применяются для интенсификации процессов, происходящих при термической обработке материалов, и, соответственно, снижения температуры обработки.

На рис. 1 представлены фотографии внутренней структуры синтезированных опытных образцов силикатных ячеистых материалов.

Для оценки потребительских характеристик синтезированных теплоизоляционных материалов были выделены ключевые физико-технические свойства (плотность, пористость, теплопроводность, прочность на сжатие) и проведены исследовательские испытания полученных образцов согласно следующим методикам испытаний: плотность и предел прочности при сжатии – ГОСТ 17177-94; коэффициент теплопроводности – ГОСТ 7076-99; общая пористость – ГОСТ 24468-80. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Анализ внутренней структуры (рис. 1) и результатов исследовательских испытаний синтезированных образцов позволил установить, что:

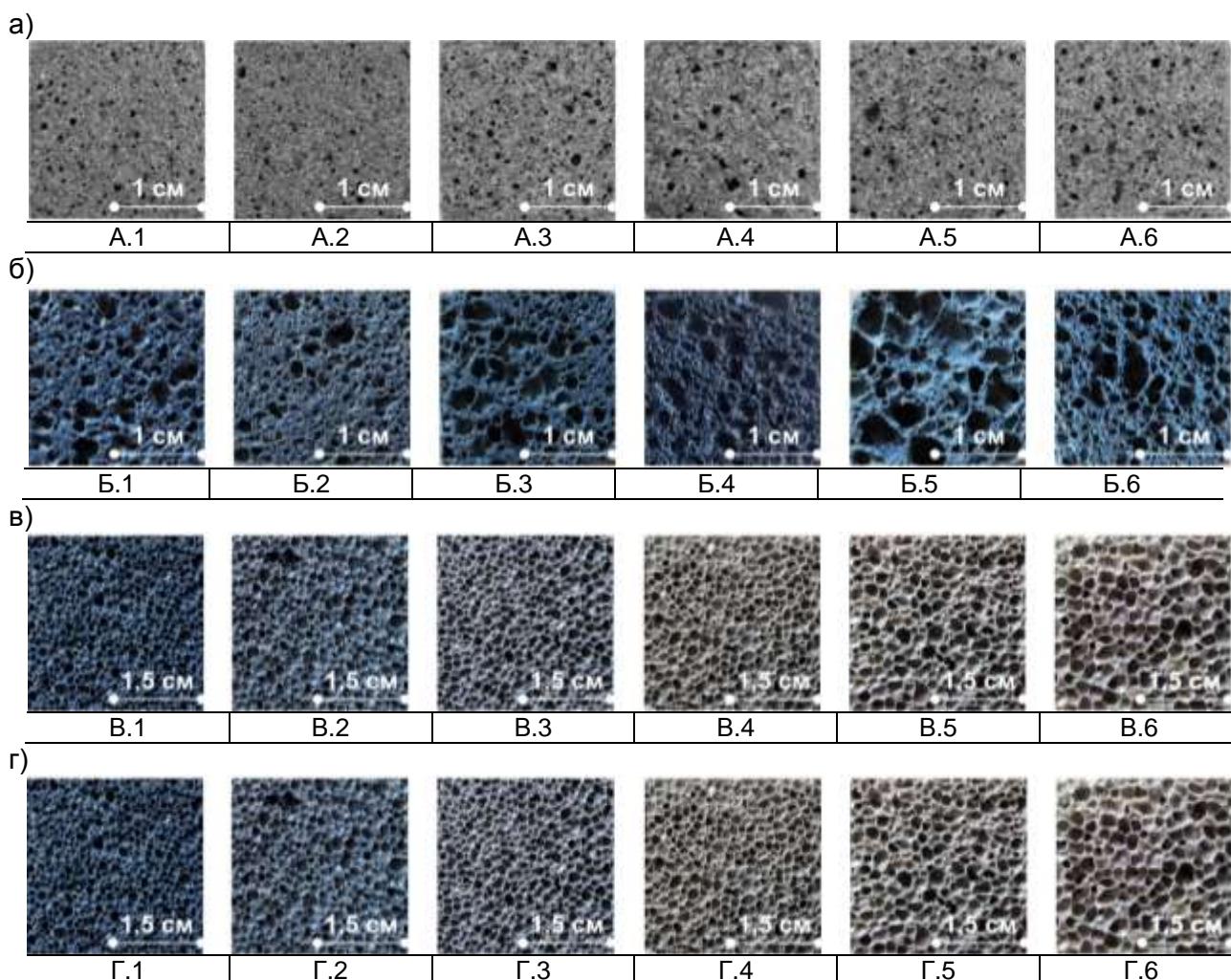


Рис. 1. Внутренняя структура опытных образцов силикатных ячеистых материалов:
 а – образцы серии А; б – образцы серии Б; в – образцы серии В; г – образцы серии Г

антрацит, углеродный порообразователь, продемонстрировал неудовлетворительные результаты вспенивания (образцы серии А): практически полное отсутствие пористой структуры, распределение пор – неравномерное, разрозненное, размер пор – 0,1–0,8 мм; с увеличением температуры вспенивания наблюдается увеличение количества пор; увеличение количества золы в шихте приводит к увеличению плотности и уменьшению пористости; плотность образцов – высокая (580–650 кг/м³), теплопроводность – высокая (0,150–0,165 Вт/(м·К)), как следствие – высокая прочность (1,5–2,8 МПа);

мел, карбонатный порообразователь, продемонстрировал средние результаты вспенивания (образцы серии Б): распределение пор – неравномерное, разрозненное, размер пор различный от 0,3 до 5,0 мм, поры – преимущественно сообщающиеся; с увеличением температуры вспенивания наблюдается вспучивание образца и увеличение размера пор; увеличение количества золы в шихте приводит к увеличению плотности и уменьшению пористости; плотность образцов – высокая (430–585 кг/м³), теплопроводность – высокая (0,138–0,152 Вт/(м·К)), общая пористость – низкая (60–70%), прочность – высокая (1,4–1,6 МПа);

глицерин, органический порообразователь, продемонстрировал лучшие результаты вспенивания (образцы серии В и Г): распределение пор – равномерное, размер пор – различается незначительно, в образцах серии В преобладают поры 0,5–1,0 мм, а в образцах серии Г – 1,0–2,0 мм; поры – преимущественно изолированные; с увеличением температуры вспенивания наблюдается увеличение размера пор; увеличение количества золы в шихте приводит к увеличению плотности, возникновению дефектов пористой структуры; плотность образцов серии В – низкая (180–350 кг/м³), теплопроводность – низкая (0,067–0,080 Вт/(м·К)), общая пористость – высокая (70–85%), прочность – низкая (0,8–1,1 МПа).

Введение до 20 мас. % золошлаковых отходов в составы серии В кардинально не влияет на структуру и свойства материала, равномерная пористая структура образуется даже при минимальной температуре синтеза (825 °С), плотность образцов при этом составляет ~ 250 кг/м³. Повышение температуры синтеза ведет к дальнейшему снижению плотности и увеличению размера пор. Введение плавней в составы серии Г положительно влияют на процесс вспенивания, но при этом в составах с содержанием золошлака 40 мас. % наблюдается неравномерное распределение пор большего диаметра в структуре образца, что негативно отражается на свойствах материала. Оптимальным можно считать состав Г.2. В составах с содержанием золошлаков 60 мас. % наблюдаются дефекты структуры в виде мелко- и крупнопористых участков, пористость – неравномерная, плотность – высокая (~ 550 кг/м³).

Т а б л и ц а 2

Свойства опытных образцов силикатных ячеистых материалов

Серия и номер образца	Плотность, кг/м ³ , не более	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К), не более	Общая пористость, %, не менее
А.1	620	2,5	0,160	60
А.2	650	2,8	0,165	55
А.3	600	2,0	0,160	60
А.4	620	2,2	0,160	55
А.5	580	1,5	0,150	60
А.6	600	2,0	0,160	60
Б.1	470	1,5	0,140	65
Б.2	585	1,6	0,151	60
Б.3	490	1,5	0,142	65
Б.4	575	1,6	0,152	60
Б.5	430	1,4	0,138	70
Б.6	510	1,5	0,146	65
В.1	200	1,0	0,070	80
В.2	250	1,0	0,073	75
В.3	350	1,1	0,080	70
В.4	180	0,8	0,067	85
В.5	220	1,0	0,071	80
В.6	320	1,1	0,078	75
Г.1	420	1,3	0,080	70
Г.2	480	1,5	0,082	65
Г.3	550	1,6	0,087	60
Г.4	400	1,2	0,080	70
Г.5	450	1,3	0,083	65
Г.6	520	1,5	0,087	60

Из спектра проведенных исследований следует ряд выводов:

- плотность и равномерность структуры силикатного ячеистого материала с использованием в составе шихты золошлаковых отходов напрямую связана с видом и количеством вводимых порообразующих компонентов;
- с увеличением количества золошлаковых отходов в составе шихты наблюдается закономерное ухудшение пористой структуры за счет увеличения тугоплавкости смеси;
- лучшую вспенивающую способность проявили образцы серии В и Г, в которых в качестве порообразователя использовался глицерин, что обусловлено, прежде всего, двумя факторами: во-первых, температура горения глицерина (органического спирта) исключает возможность неполного его сгорания при температурах более 800 °С; во-вторых, нахождение смеси в жидком состоянии обеспечивает возможность образования без дополнительного измельчения равномерно распределенных капель, способствующих гомогенизации структуры;

- совокупность влияния безводного тетрабората натрия (буры), борной кислоты и углистых примесей в золошлаках (недожога) в значительной степени снижают температуру начала размягчения шихт стекломатриц, а также увеличивают количество выделяющейся газовой фазы, что способствует сильному вспучиванию образцов серии Б, обожженных при 950 и 1000 °С, и тем самым уменьшению их плотности по сравнению со спеченными и полностью оплавленными образцами при 900 °С;

- фторид натрия в составе шихты играет роль катализатора, разрушающего кремнекислородный каркас, ускоряющего процесс плавления стекломассы и упрощающего формирования пористой структуры;

- экспериментальные данные показывают, что лучшим плавнем среди выбранных материалов является безводный тетраборат натрия, несмотря на более высокую температуру его разложения. Это может быть объяснено двумя факторами: во-первых, продуктами разложения буры являются борный ангидрид B_2O_3 и натриевая соль метаборной кислоты $NaBO_2$ ($Na_2O \cdot B_2O_3$). Данная соль также растворяет оксиды металлов с образованием двойных солей $MeO \cdot Na_2O \cdot B_2O_3$. Таким образом, один моль буры взаимодействует с двумя молями металла, тогда как борная кислота лишь с одним; введение дополнительного Na_2O в систему $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ смещает равновесие в сторону более легкоплавких соединений. Кроме того, здесь следует учесть наличие в составе Fe_2O_3 , также играющего роль плавня в силикатной промышленности;

- использование вторичных порообразователей – плавней позволило увеличить долю золошлаковых отходов в составе материала до 50 мас. %, что представляется весьма перспективным для дальнейших исследований. Однако при этом необходимо решение следующих возникших проблем: повышение температуры синтеза за счет повышенного содержания золошлака (50 мас. %) в сравнении со значениями температуры для составов с содержанием золошлака 20 мас. %; экономический расчет эффективности применения состава с учетом удешевления при замене части стеклосырья на золошлак и удорожания за счет введения вторичных порообразователей-плавней.

Анализ полученных результатов позволил установить оптимальные составы для изготовления структурных элементов (слоев) многослойного силикатного композиционного теплоизоляционно-декоративного материала, представляющего трехслойную стеновую панель с декоративным покрытием (рис. 2).



Рис. 2. Фотографии полученных образцов строительной продукции:
а – плита из ячеистого стекла; б – гравий; в – легкий бетон

Для получения среднего – теплоизоляционного слоя (рис. 2, а) может быть использован состав серии В.2 (плотность $\approx 250 \text{ кг/м}^3$), обладающий сравнительно высокими показателями термического сопротивления.

Для получения пористого гравия (рис. 2, б), применяемого в качестве заполнителя при изготовлении легкого бетона по ГОСТ 25820-2014 для внутреннего и наружного слоев панели (рис. 2, в), может быть использован состав серии Г.5 (плотность $\approx 450 \text{ кг/м}^3$) с повышенным содержанием золошлаковых отходов (50 мас. %).

Работа выполнена в ЮРГПУ (НПИ) при финансовой поддержке ФГБУ «Российский фонд фундаментальных исследований» в рамках договора № 31 16-33-60136 от 02.12.2015 г. по научному проекту № 16-33-60136 «Физико-химические закономерности получения силикатного многослойного композиционного теплоизоляционно-декоративного материала» (руководитель – Смолий В. А.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пучка О. В., Сергеев С. В., Калашников Н. В. Высокоэффективные теплоизоляционные стеклокомпозиции на основе техногенного сырья. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2013. – 186 с.
2. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: справочное пособие / В. Г. Пантелеев, Э. А. Ларина, В. А. Мелентьев [и др.]; под ред. В. А. Мелентьева. – Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. – 288 с.
3. Разработка технологии производства эффективного энергосберегающего ячеистого теплоизоляционного строительного стекломатериала / В. А. Смолий, А. С. Косарев, Е. А. Яценко [и др.] // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2015. – № 4 (185). – С. 128–132.
4. Исследование факторов, влияющих на свойства и структуру пеношлакостекла / Е. А. Яценко, А. П. Зубехин, Б. М. Гольцман [и др.] // Стекло и керамика. – 2014. – № 4. – С. 3–6.
5. Смолий В. А., Косарев А. С., Яценко Е. А. Зависимость реакционной и вспенивающей способности композиций органических и неорганических порообразователей ячеистого теплоизоляционного строительного стекломатериала от их соотношения и свойств // Техника и технология силикатов. – 2015. – Т. 22, № 4. – С. 7–12.

REFERENCES

1. Puchka O. V., Sergeev S. V., Kalachnikov N. V. *Vysokoehffektivnyye teploizolyatsionnyye steklokompozity na osnove tekhnogennogo syr'ya* [Highly efficient thermal insulation fiberglass on the basis of technogenic raw materials]. Belgorod: Izd-vo BGTU, 2013, 186 p (in Russian).
2. Panteleev V. G., Larina E. A., Melent'ev V. A., et al. *Sostav i svoystva zoly i shlaka TYeS: spravochnoe posobie* [The composition and properties of ash and slag TPP: handbook]. Ed. V. A. Melent'ev. L.: Energoatomisdat, Leningrad. Department, 1985, 288 p (in Russian).
3. Smoliy V. A., Kosarev A. S., Yatsenko E. A., et al. *Razrabotka tekhnologii proizvodstva ehffektivnogo ehnergosberegayushhego yacheistogo teploizolyatsionnogo stroitel'nogo steklomateriala* [The development of production technology of efficient energy-saving cellular heat insulating building glass flake material]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Seriya: Tekhnicheskie nauki*, 2015, no. 4 (185), pp. 128–132 (in Russian).
4. Yatsenko E. A., Zubehin A. P., Gol'tsman B. M., et al. *Issledovanie faktorov, vliyayushhikh na svoystva i strukturu penoshlakostekla* [A study of the factors influencing on properties and structure of prosectable]. *Steklo i keramika*, 2014, no. 4, pp. 3–6 (in Russian).
5. Smoliy V. A., Kosarev A. S., Yatsenko E. A. *Zavisimost' reaktsionnoy i vspenivayushhey sposobnosti kompozitsiy organicheskikh i neorganicheskikh poroobrazovateley yacheistogo teploizolyatsionnogo stroitel'nogo steklomateriala ot ikh sootnosheniya i svoystv* [Dependence of the reaction and foaming ability of compositions organic and inorganic porous steam generators of cellular heat-insulating construction glass material from their ratio and properties]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2015, vol. 22, no. 4, pp. 7–12 (in Russian).

ИЗУЧЕНИЕ СМАЧИВАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ ОКСИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ

**Н. А. Макаров, М. А. Вартанян, О. В. Яровая, Е. Е. Назаров,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва**

Ключевые слова: карбид кремния, эвтектическая добавка, поверхностное натяжение, краевой угол смачивания

Key words: silicon carbide, eutectic additive, surface tension, wetting angle

Применение оксидных спекающих добавок при разработке энергоэффективных методов получения плотных керамических материалов на основе карбида кремния требует выполнения анализа совместимости оксидных компонентов с карбидом кремния до высоких температур (свыше 2000 К), в том числе – оценки их смачивающей способности.